

D2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14336 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/00

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isbruck Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09295

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2001 (10.08.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 39 389.6 11. August 2000 (11.08.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STUEER, Wolfram
[DE/DE]; Nietzsche Strasse 16, 68165 Mannheim (DE).
KARL, Jörn [DE/DE]; Jungbuschstrasse 3, 68159
Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer
Strasse 10, 67157 Wachenheim (DE). JUNG, Stefan
[DE/DE]; Gänsweide 2, 97204 Höchberg (DE). WOLF,
Justin [DE/DE]; Taubermühle 1, 97990 Weikersheim
(DE). WERNER, Helmut [DE/DE]; Georg-Sittig-Strasse
1, 97074 Würzburg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RUTHENIUM COMPLEXES CONTAINING CARBOIDS

(54) Bezeichnung: CARBENOIDE ENTHALTENDE RUTHENIUMKOMPLEXE

(57) Abstract: In ruthenium complexes of general formula A or B, X¹, X² independently represent single or multidentate anionic ligands; R, R', R'' independently represent hydrogen or optionally substituted C₁₋₂₀-alkyl, C₆₋₂₀-aryl or C₇₋₂₀-alkylaryl radicals; and L¹, L² independently represent neutral electron donor ligands which are co-ordinated at the metallic centre as carboids, and which can be linked by a bridge W having 0 to 20 carbon atoms. Said bridge can be a constituent of a cyclic or aromatic group and can be split by heteroatoms, with the exception of C,N-heterocyclic five-membered ring systems.

(57) Zusammenfassung: In den Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formel A oder B bedeuten X¹, X² unabhängig voneinander ein- oder mehrzählige anionische Liganden, R, R', R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituierte, C₁₋₂₀-Alkyl-, C₆₋₂₀-Aryl- oder C₇₋₂₀-Alkylarylreste und L¹, L² unabhängig voneinander neutrale Elektronendonoren-Liganden, die als Carbenoide an das Metallzentrum koordiniert sind und über eine Brücke W mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Bestandteil einer cyclischen oder aromatischen Gruppe sein kann und durch Heteroatome unterbrochen sein kann, verbunden sein können, mit Ausnahme von C,N-heterocyclischen Fünfringsystemen.

WO 02/14336 A1

Carbenoide enthaltende Rutheniumkomplexe

10 | Die Erfindung betrifft Carbenoide enthaltende Rutheniumkomplexe, die beispielsweise als Katalysatoren in Metathesereaktionen eingesetzt werden können, und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Olefinmetathese (Disproportionierung) beschreibt in ihrer einfachsten Form
15 die reversible, metallkatalysierte Umaskylierung von Olefinen durch Bruch und Neuformierung von C=C-Doppelbindungen. Im Fall der Metathese acyclischer Olefine unterscheidet man beispielsweise zwischen Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher molarer Masse übergeht (Beispiel: Propen \rightarrow Ethen + 2-Buten), und Kreuz- oder Co-Metathese,
20 die eine Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine beschreibt (Propen + 1-Buten \rightarrow Ethen + 2-Penten). Ist einer der Reaktionspartner Ethylen, so spricht man im allgemeinen von einer Ethenolyse. Weitere Anwendungsbereiche der Olefinmetathese sind Synthesen ungesättigter Polymere durch ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen und acyclische Dien-
25 Metathesepolymerisation (ADMET) von α,ω -Dienen. Neuere Anwendungen betreffen die selektive Ringöffnung von cyclischen Olefinen mit acyclischen Olefinen sowie Ringschluß-Reaktionen (RCM), mit denen – vorzugsweise aus α,ω -Dienen – ungesättigte Ringe verschiedener Ringgröße hergestellt werden können.

Als Katalysatoren für Metathesereaktionen eignen sich prinzipiell homogene und heterogene Übergangsmetall-Verbindungen, insbesondere die der VI. – VIII.-

Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie homogene und heterogene Katalysatorsysteme, in denen diese Verbindungen enthalten sind.

In den letzten Jahren wurden dabei vermehrt Anstrengungen unternommen, in protischem Medium und an Luftsauerstoff stabile Homogenkatalysatoren darzustellen. In der DE-A-197 36 609 sind Ruthenium-Alkylidenverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RuX}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Alkyl, Aryl}$) und Synthesemethoden für Komplexe dieses Typs beschrieben.

Die Katalysatoren der allgemeinen Formel $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})\text{L}_2]$ sind für $\text{L} = \text{PCy}_3$ in der Metathese zahlreicher Olefine sehr aktiv. Insbesondere bei Olefinen mit polaren funktionellen Gruppen wie z.B. $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CN}$ etc. können diese Katalysatoren jedoch teilweise schnell deaktiviert werden. Die Aktivität der Katalysatoren und die Geschwindigkeit der Deaktivierung sind dabei sehr stark vom Olefin abhängig. Der Substitutionsgrad der Doppelbindung wie auch die Stellung funktioneller Gruppen zur Doppelbindung spielen eine erhebliche Rolle.

In jüngerer Zeit wurden anstelle der Phosphan-Liganden heteroatomsubstituierte Carbene als Liganden eingesetzt. Diese besitzen in freier Form ein Elektronensextett an einem Kohlenstoffatom.

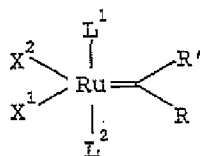
In der DE-A-198 15 275 sind N-heterocyclische Carbene als Komplexliganden beschrieben, deren Ring sich vom Imidazol oder Triazol ableitet. Die Komplexe entsprechen der allgemeinen Formel $[\text{RuX}^1\text{X}^2\text{L}^1\text{L}^2(=\text{CR}''\text{R}')]]$, wobei mindestens einer der Liganden L^1, L^2 ein N-heterocyclisches Carben darstellt.

Diese Katalysatoren mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden sind bei einigen Substraten den Katalysatoren mit Phosphan-Liganden überlegen, wobei sich eine starke Substratabhängigkeit zeigt. Die Katalysatoren erlauben jedoch keine umfassende Variation ihrer Struktur. Die Aufgabe, stabile Katalysatoren mit hoher Standzeit für die Metathese zahlreicher unterschiedlicher Olefine zu synthetisieren, kann so jedoch nicht gelöst werden. Aufgrund der bisherigen

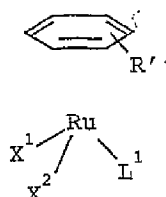
Erfahrungen ist zu erwarten, daß hierzu eine Anpassung des Katalysators an das jeweilige Substrat erfolgen muß. Dieses „Tuning“ des Katalysators erfolgt üblicherweise, indem die Substituenten innerhalb einer Klasse von Liganden variiert werden. Der Nachteil der N-heterocyclischen Carbene besteht in der Festlegung des organischen Grundgerüsts, die einem breiten Katalysatorscreening im Weg steht. Durch das C,N-5-Ringgerüst ist der Winkel, den das Carben-Kohlenstoffatom mit seinen beiden Nachbaratomen im Fünfring einschließt, in engen Grenzen vorgegeben. Daher kann der Raumananspruch des Liganden fast ausschließlich über die Substituenten an den letztgenannten Nachbaratomen gesteuert werden. (

Es bestand die Aufgabe, Ligandgrundstrukturen zu entwickeln, die eine vielfältige Variation der Substituenten und des Gerüsts erlauben, um ein variables Katalysatordesign zu ermöglichen. Dabei sollte es möglich sein, die sterischen Bedingungen und die elektronischen Verhältnisse vielfältig zu variieren. Ziel war es, allgemeingültige Synthesen zu finden, die auf eine Vielzahl von Edukten übertragbar sind und damit die Synthese einer großen Zahl von Liganden erlauben. Weiterhin sollten die nötigen Ausgangsstoffe möglichst handelsüblich oder leicht herzustellen sein. Um einen hohen Durchsatz zu erreichen, sollte die Synthese auf einen Automaten übertragbar sein, um den automatisierten Aufbau einer Ligandenbibliothek und damit einer Katalysatorbibliothek zu ermöglichen. Dadurch sollte es möglich sein, Rutheniummetathesekatalysatoren speziell für ein Substrat optimieren zu können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formel A oder B



A



B

in denen

5 X^1, X^2 unabhängig voneinander ein- oder mehrzählige anionische Liganden,

R, R', R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituierte, C_{1-20} -Alkyl-, C_{6-20} -Aryl- oder C_{7-20} -Alkylarylreste und

10 L^1, L^2 unabhängig voneinander neutrale Elektronendonoren, die als Carbenoide an das Metallzentrum koordiniert sind und über eine Brücke W mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Bestandteil einer cyclischen oder aromatischen Gruppe sein können und durch Heteroatome unterbrochen sein kann, verbunden sein können, mit

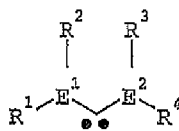
15 Ausnahme von C,N-heterocyclischen Fünfringsystemen,

bedeuten.

Vorzugsweise haben die neutralen Elektronendonoren-Liganden L^1 und L^2

20 unabhängig voneinander die allgemeine Formel C,

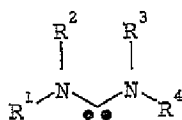
- 5 -



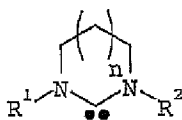
C

in der

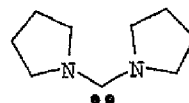
- 5 R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Elektronenpaare, Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituierte, C_{1-20} -Alkyl-, C_{6-20} -Aryl- oder C_{7-20} -Alkylarylreste bedeuten, wobei (R^1 und R^2) und/oder (R^2 und R^3) und/oder (R^3 und R^4) gemeinsam einen cyclischen Rest bilden können, und
- 10 E^1 und E^2 unabhängig voneinander Elemente der Gruppe B, CR^5 , SiR^5 mit R^5 wie für R^1 bis R^4 definiert, N, P, As, Sb, O, S entsprechend deren Wertigkeit darstellen.
- 15 Besonders bevorzugt sind die neutralen Elektronendonator-Liganden L^1 und L^2 unabhängig voneinander ausgewählt aus cyclischen und nicht cyclischen Diaminocarbenen (I, II mit $n \geq 1$, III), Aminooxycarbenen (IV), Bisoxycarbenen, Aminothiocarbenen (V), Aminophosphinocarbenen, Phosphinooxycarbenen (VII), Phosphinophosphinocarbenen (VIII), Phosphinosilylcarbenen (IX) und
- 20 Diborylcarbenen (X), wobei die Liganden L^1 und L^2 auch durch die Brücke W miteinander verbunden sein und somit einen Chelat-Liganden bilden können



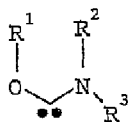
I



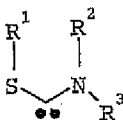
II



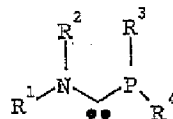
III



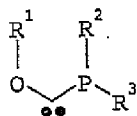
IV



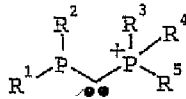
V



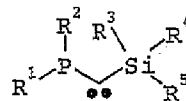
VI



VII

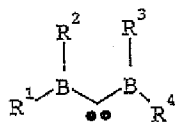


VIII



IX

5



X

10

Bevorzugt sind die anionischen Liganden schwach oder nicht koordinierende

Anionen, beispielsweise ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , BAR_4^- oder Sulfonat.

Die elektronischen Eigenschaften des Carbenkohlenstoffatoms können durch die variable Substitution mit gleichen oder unterschiedlichen Fragmenten ER^1R^2 bzw. $E^2R^3R^4$ weitgehend gesteuert werden. So ist der Elektronenmangel in Diaminocarbenen durch den π -Donor, σ -Akzeptor-Charakter der NR_2 -Fragmente
5 reduziert. In Diborylcarbenen wird der Elektronenmangel des Kohlenstoffatoms dagegen durch die als π -Akzeptoren und σ -Donoren wirkenden Boratome noch verstärkt. Dazwischen sind zum Beispiel die Phosphoniosilylcarbene angesiedelt (vergl. Chem. Rev. 2000, 100, 39-91). Über die Koordination an das Übergangsmetall Ruthenium können damit die Eigenschaften des Katalysators
10 variiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Anwendung dieser Katalysatorsysteme in Metathesereaktionen von Olefinen. Im Vergleich zu literaturbekannten Ruthenium(II)-Alkylidenkomplexen des Typs
15 $[RuCl_2(=CHR)L_2]$, welche als homogene Metathesekatalysatoren ein hohes Anwendungspotential aufweisen, zeichnen sich die o.g. Verbindungen durch eine deutlich erweiterte Variabilität der Strukturen und durch eine einfache Herstellung der eigenschaftsbestimmenden Liganden L^1, L^2 aus.

20 Bei der Verwendung als Metathesekatalysatoren können die Komplexe des Typs A oder B entweder ohne Aktivierung mit dem Olefin reagieren, oder in situ mit Säuren HX^* oder mit Licht aktiviert werden, wobei X^* z.B. $CF_3CO_2^-$ oder $CF_3SO_3^-$ bedeutet.

25 Im Gegensatz zu den bekannten rutheniumhaltigen Katalysatorsystemen können die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten Liganden unter Zuhilfenahme von Syntheseautomaten in großem Umfang mit unterschiedlichen Strukturen hergestellt werden. Dadurch ist es möglich, große Liganden- und Katalysatorbibliotheken automatisiert herzustellen. Die erfindungsgemäßen
30 Liganden und Katalysatoren erlauben eine weitgehende Variation in sterischer und auch elektronischer Hinsicht. Hierdurch wird die Herstellung einer Vielzahl von Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften möglich, die dann für eine

spezielle Anwendung bei einer bestimmten Umsetzung einem Katalysatorscreening und „Tuning“ unterworfen werden können. Dabei kann beispielsweise eine beabsichtigte Umsetzung parallelisiert in einer Vielzahl von Reaktoren unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren aus der Katalysatorbibliothek durchgeführt werden, wobei der oder die als am aktivsten oder selektivsten erkannten Katalysatoren gezielt variiert werden kann/können. Entsprechende kombinatorische oder automatisierte Herstellverfahren unter Verwendung von Automaten dafür sind bekannt, siehe beispielsweise A.M. La Pointe, J. Comb. Chem. 1999, 1, 101 – 104.

10

Die erfindungsgemäßen Rutheniumkomplexe können nach beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in den vorstehend zitierten Schriften aufgeführt sind.

15 Die Erfindung betrifft so ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rutheniumkomplexe durch Umsetzung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{RuHX}^1(\text{H}_2)\text{L}^*\text{L}^{**}]$ mit den freien Liganden L^1 und L^2 und Säuren HX_2 oder Salzen daraus, und Alkinen oder $\text{R}''\text{-C}_6\text{H}_5$, wobei L^* , L^{**} neutrale Zweielektronendonoren sind.

20

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Rutheniumkomplexe durch Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{RuCl}_2(\text{Olefin})]_2$ oder $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ mit den freien Liganden L^1 und L^2 oder mit den Salzen $[\text{HL}^1]\text{X}^1$ und $[\text{HL}^2]\text{X}^2$ in Gegenwart einer Base und Wasserstoff zu Vorläuferverbindungen, die ihrerseits mit Alkinen und Säuren HX^1 und HX^2 umgesetzt werden.

25

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen B durch die Umsetzung von $[\text{RuCl}_2(\text{Aren})]_2$ oder $[(\text{Aren})\text{RuCl}_2(\text{L}^*)]_2$ mit dem freien Liganden L^1 oder dem Salz $[\text{HL}^1]\text{X}^1$ in Gegenwart einer Base, wobei L^* einen neutralen Zweielektronendonator bedeutet.

30

Diese Verfahren können zur Herstellung einer Mehrzahl unterschiedlicher Rutheniumkomplexe A und/oder B automatisiert parallel in mehreren Reaktionsgefäßen durchgeführt werden.

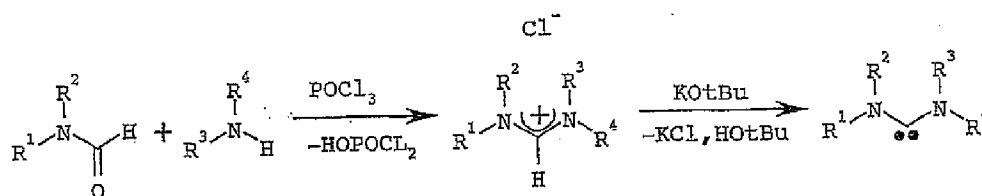
5

Die Synthese der Aktivkomponenten A und/oder B kann ausgehend von zahlreichen metallorganischen Ausgangsstoffen erfolgen, beispielsweise

- durch Umsetzung von Carbenkomplexen der Zusammensetzung
10 $[\text{RuX}^1\text{X}^2(=\text{CRR}')\text{L}^*\text{L}^{**}]$ mit den freien Carbenen vom Typ C.

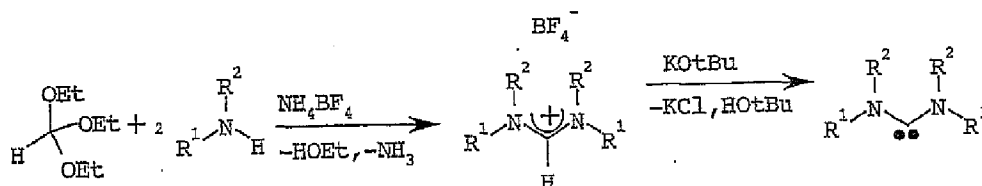
Eine mögliche Ausgangsverbindung zur Herstellung der Aktivkomponente A stellt beispielsweise die Verbindung $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$ dar. Sie kann gemäß Literaturangaben durch Umsetzung der nicht isolierten Zwischenstufe
15 $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ mit 1-Alkinen in Gegenwart von HCl-Quellen hergestellt werden (DE-A-197 36 609). $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ seinerseits ist zugänglich beispielsweise aus dem polymeren Ruthenium-Precursor $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$ (COD = Cyclooctadien) in i-Propanol in Gegenwart von PCy_3 unter Wasserstoffatmosphäre (Werner et al., Organometallics 1996, 15, 1960-1962) oder ausgehend
20 vom selben Startmaterial in sec-Butanol in Gegenwart von PCy_3 und tert. Aminen (NBt_3) unter Wasserstoffatmosphäre (Grubbs et al., Organometallics 1997, 16, 3867-3869). $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ ist ferner ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in THF durch Umsetzung mit PCy_3 in Gegenwart von aktiviertem Magnesium unter Wasserstoffatmosphäre zugänglich und wird vorzugsweise in situ mit 1-Alkinen
25 zu den entsprechenden Hydrido(chloro)vinylidenkomplexen $[\text{RuClH}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2]$ umgesetzt. Letzere können isoliert werden oder reagieren in situ mit HCl-Quellen zu $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$. Die zuletzt genannte Verbindung wird mit den freien Carbenliganden Typ C zu der erfindungsgemäßen Aktivkomponente A umgesetzt, wobei ein Äquivalent PCy_3
30 abgespalten wird. Die Darstellung der freien Liganden vom Typ C wird in dem Übersichtsartikel von Bourissou et al. (Chem. Rev. 2000, 100, 39-91) und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Die Darstellung von Carbenen vom Typ C ist beispielsweise durch die folgende Reaktionsfolge möglich. Die Diaminocarbene vom Typ I und III können wie folgt synthetisiert werden. Derartige Sequenzen können von Syntheseautomaten durchgeführt werden. Aufgrund der Vielzahl käuflicher Ausgangsstoffe ist hiermit
 5 die Synthese vielfältiger Carbenliganden vom Typ C möglich.



10

Für symmetrische Diaminocarbene ist auch die folgende Sequenz einsetzbar:



15 Die Umsetzung der freien Carbene mit Carbenkomplexen vom Typ $[\text{RuX}^1\text{X}^2(=\text{CRR}')\text{L}^*\text{L}^{**}]$ ist für N-heterocyclische Carbene beschrieben: Hermann et al. in Angew. Chem. 1998, 110, 2631-2633, Angew. Chem. 1999, 111, 2573-2576, DE-A-198 15 275, Grubbs et al. Tetrahedron Lett. 1999, 40, 2247-2250, Organic Lett. 1999, 1, 953-956; Nolan et al. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 2674-
 20 2678 und kann in ähnlicher Weise für die Carbene vom Typ C durchgeführt werden. Die Umsetzungen werden vorteilhaft in einem Syntheseautomaten vorgenommen.

- durch Umsetzung von Arenkomplexen des Typs $[\text{ArenRuX}^1\text{X}^2\text{L}^1]$ mit freien
 25 Carbenen vom Typ C.

- Arenrutheniumkomplexe wie zum Beispiel [(p-Cymol)RuCl₂(PPh₃)] werden durch Rühren der dimeren Edukte mit PPh₃ erhalten. So reagiert [(p-Cymol)RuCl₂]₂ mit PPh₃ in organischen Lösungsmitteln zu [(p-Cymol)RuCl₂(PPh₃)]. Die zuletzt genannte Verbindung oder ein Dimer wie zum Beispiel [(p-Cymol)RuCl₂]₂ wird mit den freien Carbenliganden vom Typ C zu den erfindungsgemäßen Aktivkomponenten B umgesetzt, wobei ein Äquivalent PPh₃ abgespalten wird.
- 5
- 10 • durch Umsetzung von Verbindungen des Typs [RuX¹X²(=CRR')L¹L²] oder [ArenRuX¹X²L¹] mit den in situ erzeugten Carbenen vom Typ C.

- Die Carbene vom Typ C können in Gegenwart des metallorganischen Eduktes durch Reaktion der Carbenvorläufer [L¹H⁺]Y bzw. [L²H⁺]Y⁻ mit starken Basen, wie zum Beispiel KOtBu, LDA (Lithiumdiisopropylamid) erzeugt werden und reagieren direkt zu den Aktivkomponenten A und/oder B, ohne zuvor isoliert zu werden.
- 15

- Umsetzungen zu den Aktivkomponenten A und/oder B werden in organischen Lösungsmitteln unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Bevorzugt wird die Reaktion in THF oder Toluol oder Gemischen der beiden bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt 0 bis 100°C und Drücken von 1 mbar bis 100 bar, bevorzugt bei 0,5 bis 5 bar durchgeführt.
- 20

- Die Umsetzung kann mit einem oder mehreren Moläquivalenten C bzw. Vorläufern von C erfolgen. Die hierbei erhaltenen, die Aktivkomponenten A und/oder B enthaltenden Zusammensetzungen können in situ als hochaktives Metathese-Katalysatorsystem eingesetzt werden oder isoliert und unter Inertgasatmosphäre gelagert werden. Gegebenenfalls werden die
- 25
- 30 Aktivkomponenten A oder B in isolierter Form eingesetzt.

In der Regel ist die Reaktion von Substanzen der allgemeinen Struktur C oder deren Vorläufern mit geeigneten Rutheniumkomplexen zu A bzw. B nach 1 s bis 10 h, vorzugsweise nach 3 s bis 1 h beendet. Als Reaktionsgefäße eignen sich im allgemeinen Glas- oder Stahlbehälter, welche gegebenenfalls mit Keramik
5 ausgekleidet werden.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Gegenstand ist die Anwendung dieser Katalysatorsysteme in Metathesereaktionen von Olefinen. Im Vergleich zu literaturbekannten Ruthenium(II)-Alkylidenkomplexen des Typs
10 $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})\text{L}_2]$, welche als homogene Metathesekatalysatoren ein hohes Anwendungspotential aufweisen, zeichnen sich die o. g. Verbindungen durch eine deutlich erweiterte Variabilität der Strukturen und durch eine einfache Herstellung der eigenschaftsbestimmenden Liganden L^1 , L^2 aus. Die Katalysatoren lassen sich daher im Gegensatz zu vorbeschriebenen Systemen leicht auf ein bestimmtes
15 Substrat hin optimieren.

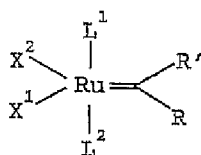
Die so erhaltenen Katalysatorkomplexe A und B können unter anderem eingesetzt werden für

- 20 • Selbstmetathese eines Olefins oder Kreuzmetathese zweier oder mehrerer Olefine
- ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen
- selektive Ringöffnung von cyclischen Olefinen mit acyclischen Olefinen
- Acyclische Dien-Metathesepolymerisation (ADMET)
- 25 • Ringschlußmetathese (RCM)
- und weitere neuartige Metathesevarianten.

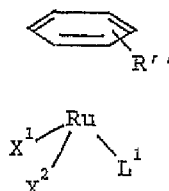
Patentansprüche

1. Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formel A oder B

5



A



B

in denen

10

X^1, X^2 unabhängig voneinander ein- oder mehrzählige anionische Liganden,

15

R, R', R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituierte, C_{1-20} -Alkyl-, C_{6-20} -Aryl- oder C_{7-20} -Alkylarylreste und

20

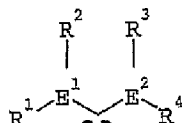
L^1, L^2 unabhängig voneinander neutrale Elektronendonator-Liganden, die als Carbenoide an das Metallzentrum koordiniert sind und über eine Brücke W mit 0 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Bestandteil einer cyclischen oder aromatischen Gruppe sein kann und durch Heteroatome unterbrochen sein kann, verbunden sein können, mit Ausnahme von C,N-heterocyclischen Fünfringsystemen,

bedeuten.

25

2. Rutheniumkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die neutralen Elektronendonator-Liganden L^1 und L^2 unabhängig voneinander die allgemeine Formel C haben,

5



C

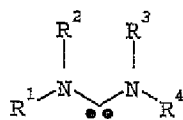
in der

- 10 R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Elektronenpaare, Wasserstoff oder, gegebenenfalls substituierte, C_{1-20} -Alkyl-, C_{6-20} -Aryl- oder C_{7-20} -Alkylarylreste bedeuten, wobei (R^1 und R^2) und/oder (R^2 und R^3) und/oder (R^3 und R^4) gemeinsam einen cyclischen Rest bilden können, und

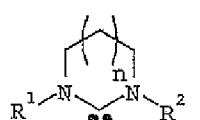
15

E^1 und E^2 unabhängig voneinander Elemente der Gruppe B, CR^5 , SiR^5 mit R^5 wie für R^1 bis R^4 definiert, N, P, As, Sb, O, S entsprechend deren Wertigkeit darstellen.

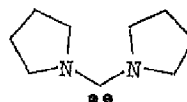
- 20 3. Rutheniumkomplexe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die neutralen Elektronendonator-Liganden L^1 und L^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus cyclischen und nicht cyclischen Diaminocarbenen (I, II mit $n \geq 1$, III), Aminooxycarbenen (IV), Bisoxycarbenen, Aminothiocarbenen (V), Aminophosphinocarbenen, Phosphinooxycarbenen (VII), Phosphino-
 25 phosphinocarbenen (VIII), Phosphinosilylcarbenen (IX) und Diborylcarbenen (X), wobei die Liganden L^1 und L^2 auch durch die Brücke W miteinander verbunden sein und somit einen Chelat-Liganden bilden können



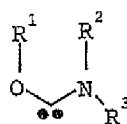
I



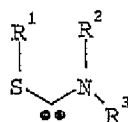
II



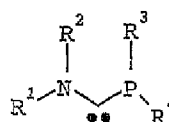
III



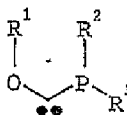
IV



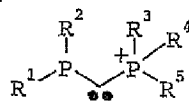
V



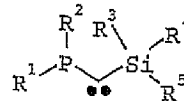
VI



VII

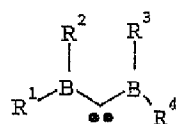


VIII



IX

5



X

10

4. Rutheniumkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Liganden schwach oder nicht koordinierende Anionen darstellen.

5. Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung von Rutheniumkomplexen der allgemeinen Formel $[\text{RuHX}^1(\text{H}_2)\text{L}^*\text{L}^{**}]$ mit den freien Liganden L^1 und L^2 und Säuren HX^2 oder Salzen daraus, und Alkinen oder $\text{R}''\text{-C}_6\text{H}_5$, wobei L^* , L^{**} neutrale Zweielektronendonoren sind.
6. Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen A nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{RuCl}_2(\text{Olefin})]_2$ oder $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ mit den freien Liganden L^1 und L^2 oder mit den Salzen $[\text{HL}^1]\text{X}^1$ und $[\text{HL}^2]\text{X}^2$ in Gegenwart einer Base und Wasserstoff zu Vorläuferverbindungen, die ihrerseits mit Alkinen und Säuren HX^1 und HX^2 umgesetzt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen B nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung von $[\text{RuCl}_2(\text{Aren})]_2$ oder $[(\text{Aren})\text{RuCl}_2(\text{L}^*)]_2$ mit dem freien Liganden L^1 oder dem Salz $[\text{HL}^1]\text{X}^1$ in Gegenwart einer Base, wobei L^* einen neutralen Zweielektronendonator bedeutet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung einer Mehrzahl unterschiedlicher Rutheniumkomplexe A und/oder B automatisiert parallel in mehreren Reaktionsgefäßen durchgeführt wird.
9. Verwendung von Komplexen des Typs A oder B gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysatoren für Metathesereaktionen von Olefinen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexe des Typs A oder B entweder ohne Aktivierung mit dem Olefin reagieren, oder in-situ mit Säuren HX^* , in der X^* CF_3CO_2 oder CF_3SO_3 bedeutet, oder mit Licht aktiviert werden.